

**RESULT LIST**

1 result found in the Worldwide database for:

**JP6166501** (priority or application number or publication number)

(Results are sorted by date of upload in database)

**1 METHOD FOR MAKING OXIDE THIN FILM**

**Inventor:** MINAMI TSUTOMU; TOGE NOBORU; (+1)

**Applicant:** DAICEL CHEM

**EC:**

**IPC:** C01B13/14; C01B13/32; C01G25/02 (+5)

**Publication info:** JP6166501 - 1994-06-14

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

## METHOD FOR MAKING OXIDE THIN FILM

Publication number: JP6166501

Publication date: 1994-06-14

Inventor: MINAMI TSUTOMU; TOGE NOBORU; KATAOKA KAZUYA

Applicant: DAICEL CHEM

Classification:

- international: C01B13/14; C01B13/32; C01G25/02; C01B13/14;  
C01B13/32; C01G25/00; (IPC1-7): C01B13/14;  
C01G25/02

- european:

Application number: JP19920320283 19921130

Priority number(s): JP19920320283 19921130

Report a data error here

### Abstract of JP6166501

**PURPOSE:**To obtain a high-purity oxide thin film at a low temperature by adding a complexing agent capable of altering light absorption wavelength to a starting material followed by irradiating the material with rays of light in making such thin film through sol-gel process. **CONSTITUTION:**As starting material for sol-gel process, e.g. a metal alkoxide synthesized by a conventional method or an organic solvent solution thereof is used. The metal is e.g. Zr, Ta; the alkoxyl group is e.g. methoxy group, ethoxy group; and the solvent is e.g. methanol, ethanol. A beta-diketone (e.g. acetylacetone, ethyl acetoacetate) as complexing agent is added at ca.1-3mol to one mol of the metal alkoxide, and e.g. a glass substrate is then coated with the resulting solution which is then made into a thin film, and this film is irradiated with rays of light, thus affording the objective oxide thin film at a low temperature.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3343377号

(P3343377)

(45) 発行日 平成14年11月11日 (2002. 11. 11)

(24) 登録日 平成14年 8 月23日 (2002. 8. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 13/14

C 0 1 B 13/14

Z

13/32

13/32

C 0 1 G 25/02

C 0 1 G 25/02

請求項の数 4 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-320283

(22) 出願日 平成4年11月30日 (1992. 11. 30)

(65) 公開番号 特開平6-166501

(43) 公開日 平成6年6月14日 (1994. 6. 14)

審査請求日 平成10年11月30日 (1998. 11. 30)

(73) 特許権者 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 南 努

大阪府大阪狭山市大野台2-7-1

(72) 発明者 峠 登

奈良県大和郡山市小泉町547-12

(72) 発明者 片岡 一也

茨城県つくば市千現1-14-14 パーク

ハイツ千現401

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外3名)

審査官 平塚 政宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物薄膜の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゾルゲル法を用いる酸化物薄膜作製方法において、原料に、原料金属アルコキシドの光吸収波長を変える錯化剤を加え、薄膜化した後、光を照射することにより酸化物薄膜を作製する方法。

【請求項2】 ゾルゲル法を用いる酸化物薄膜作製方法において、原料に、原料金属アルコキシドの光吸収波長を変える錯化剤を加え、薄膜化した後、パターン化した光を照射することにより二次元パターンの酸化物薄膜を作製する方法。

【請求項3】 錯化剤を、原料金属アルコキシド1モルに対して1～3モル加えることにより酸化物薄膜を作製する請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 錯化剤と金属アルコキシドのキレート吸収極大波長の光を照射する請求項1～3の何れか一項

記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は絶縁膜や誘電体膜あるいは強誘電体膜として利用可能な酸化物薄膜の製造方法に関するものである。

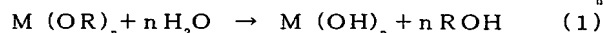
【0002】

【従来の技術】 酸化物薄膜の作製方法には、従来スパッタ法や真空蒸着法といった物理的方法と、CVD法のような化学的方法があった。しかし、いずれの方法も真空装置など高価な装置が必要であった。また、バルクの酸化物は1000℃以上という高温で焼成して作られていた。

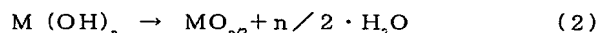
【0003】 これに対し、ゾルゲル法は溶液を出発原料として上記の方法よりはるかに低温で酸化物薄膜を作製できる。また、ゾルゲル法に用いられる原料は蒸留等に

BEST AVAILABLE COPY

より比較的容易に精製できるため、高純度の酸化物が得やすい。



(Mは金属、Rはアルキル基、nは金属の酸化数)の反



の反応によって重縮合し、溶液中に $-M-O-M-O-$ の骨格を持つ酸化物微粒子が生成し、これがつながって溶液はゲル化する。その後、ゲルを熱処理するとガラスやセラミックとなる。これが基本的なゾルゲル法である。

【0005】ゾルゲル法において、原料の金属アルコキシドの安定性を増すためにβ-ジケトン添加する方法が報告されている(特開平2-258661号公報)。この報告ではジルコニウムアルコキシドに適量のβ-ジケトンを加えて錯化することにより、加水分解速度を制御し、作業性を改善している。しかし、この報告ではジルコニアのシートを得る過程で数百℃の焼成工程が必要である。

【0006】一方、このような熱処理工程を無くすために、光照射を用いる例も報告されている(大石知司, 化学と工業, 45, 948(1992))。この例では $Ta_2O_5$ 薄膜を形成する工程において、上記(1)、(2)の反応を、タンタルエトキシド( $Ta(OC_2H_5)_5$ )の吸収波長である254nmの光を照射することより行わせている。また薄膜中に若干残留した有機物は、より短波長の184nmの光を照射し、発生したオゾンにより酸化、除去している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、ジルコニウムアルコキシドにβ-ジケトン添加すると、原料の安定性が増すことはわかっている。しかし、この方法では先に述べたように酸化物薄膜を得る過程で数百℃の焼成工程が必要となる。一方、紫外光により酸化物薄膜を得る方法では低温製膜が可能になるが、金属アルコキシドの種類によっては不活性ガス雰囲気で行うなど、取り扱いに特別な注意を必要とする場合がある。また、照射する光が254nmというかなり短波長の紫外光であるため、用い得る光源や光学系が制限される。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決するために酸化物薄膜の作製方法を種々検討した結果、ゾルゲル法の出発原料に、β-ジケトンなどの錯化剤を添加し、かつ光照射を行うことにより、作業性が良好で高温焼成を必要とせず、かつ薄膜形成に利用

【0004】ゾルゲル法に用いられる原料として、金属アルコキシド $M(OR)_n$ を例にとると、この化合物は

応によって加水分解し、 $M(OH)_n$ が

できる光の波長が錯化剤を添加しない場合よりも長波長になることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明は、ゾルゲル法を用いる酸化物薄膜作製方法において、原料に、原料金属アルコキシドの光吸収波長を変える錯化剤を加え、薄膜化した後、光を照射することにより酸化物薄膜を作製する方法を提供するものである。

【0010】以下に本発明の内容をさらに詳しく説明する。本発明において、ゾルゲル法の出発原料としては、公知の方法(山根正之, ゾル・ゲル法によるガラス・セラミックの製造技術とその応用, p37, 応用技術出版(1989)など)で合成した金属アルコキシドを使うことができる。この金属アルコキシド又はその有機溶媒の溶液に、β-ジケトンなどの錯化剤を加える。また場合によっては水や酸なども添加する。この液をディップコーティング法等により薄膜化した後、光照射することにより、所望の酸化物薄膜を得る。

【0011】本発明に用いられる金属としては、Ca, Sr, Ba, Y, ランタノイド, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, Pb, P, Bi等が例示される。一方、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等特に限定するものではないが、金属アルコキシドとして溶媒に対して適度な溶解性を持つように選ばれる。溶媒としてはメタノール、エタノール等が例示されるが、上述の溶解性の点から最適なものが選ばれる。

【0012】本発明における酸化物とは、上記の金属のうちひとつ以上の金属元素と酸素の化合物で、 $ZrO_2$ や $Al_2O_3$ のような単一金属元素系の酸化物のみならず、 $BaTiO_3$ やPLZTのような多金属元素系のいわゆる複合酸化物も含む。

【0013】本発明に用いられる錯化剤としては、アセチルアセトンなどのβ-ジケトン類、アセト酢酸エチルなどのβ-ケトン酸エステル類、及びアミン類が例示できる。代表的な例として $R-CO-CH_2-CO-R'$ で表される一連の化合物の主なものを表1に例示する。

【0014】

【表1】

**錯化剤 $R-CO-CH_2-CO-R'$ の代表例**

R	R'	化 合 物 名
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	アセチルアセトン
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ジピバロイルメタン
-CH <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>	トリフルオロアセチルアセトン
-CF <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>	ヘキサフルオロアセチルアセトン
-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	アセト酢酸メチル
-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	アセト酢酸エチル

【0015】本発明の酸化物薄膜の作製方法の特徴は、錯化剤の添加により原料の光吸収を長波長側にシフトさせること、及び光を照射することにより、熱に代わって前記の(1)、(2)の反応を進行させることである。このような原料の吸収波長の長波長側へのシフトは、光学系及び光源の自由度、経済性等の点で有利である。

【0016】本発明において、錯化剤の添加量は、特に限定されず、使用する金属種等に応じて適宜決めれば良いが、一般的には金属アルコキシド1モルに対して1～3モル程度である。

【0017】本発明において、原料を薄膜化した後に照射する光は、その波長を特に限定するものではないが、光の利用効率の点から錯化剤と金属アルコキシドのキレート吸収極大波長が望ましい。この吸収波長は錯化剤の種類を変えることにより選択可能である。

【0018】また、本発明の酸化物薄膜の作製方法において、パターン化した光を照射することにより、酸化物薄膜の二次元パターンを容易に作成できる。光をパターン化する方法は特に限定するものではない。一般的な方法としては、不透明のマスクパターンをゲル膜に密着させ光を照射する方法、レンズ等を用いマスクのパターンを拡大、縮小して投影する方法、ビーム光で走査してパターンを形成する方法、ホログラフィーを利用する方法等が例示され、そのいずれの方法も利用可能である。

【0019】

【発明の効果】本発明では、ゾルゲル法の原料である金属アルコキシドにβ-ジケトンなどの錯化剤を添加することにより、原料の光吸収を長波長側にシフトすることができる。これにより利用可能な光源や光学系の選択範囲が広がる。またパターン化した光を照射することにより、酸化物薄膜の二次元パターンを容易に作成できるようになった。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。ただし、これらの実施例は本発明の理解を助けるためのものであって、特許請求の範囲を限定するものではない。

【0021】実施例1

テトラ(n-ブトキシ)ジルコニウム(以下、TBZRと表記する)、アセチルアセトン(以下、AcAcと表記する)及びエタノール(1:1:20モル比)からなる混合溶液に、攪拌しながら水とエタノール(4:20モル比)の混合溶液を添加した。この溶液をディップコーティング法によりガラス基板上に塗布し、乾燥した。その後、超高压水銀灯の光(中心波長約300nm)を照射し、ジルコニアの薄膜を得た。得られた薄膜の吸収スペクトル(図1)は、通常の熱処理により作成したジルコニアの吸収スペクトル(図2)と同じであった。

【0022】また、図3に、TBZR、AcAc及びTBZR-AcAc混合溶液のそれぞれの吸収スペクトルを示す。図3より、TBZR-AcAc混合溶液の吸収極大波長は、TBZR或いはAcAcのみよりも長波長側にシフトしていることがわかる。

【0023】実施例2

実施例1と同様にディップコーティングし乾燥した基板に、くし型のマスクパターンを密着させ、超高压水銀灯の光(300nm)を照射すると、光が当たった部分にのみジルコニアが生成する。これをアルカリで洗浄すると、光が当たらなかった未反応部分だけがアルカリで除去され、ジルコニア薄膜の二次元パターンを得ることができた。接触式の段差計でこの二次元パターン薄膜の表面形状を測定したところ、図4のようにマスクパターンに対応した凹凸が確認できた。

【図面の簡単な説明】

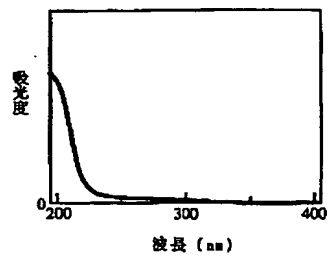
【図1】 本発明の方法で光を照射して作製したジルコニアの吸収スペクトルである。

【図2】 通常の熱処理により作製したジルコニアの吸収スペクトルである。

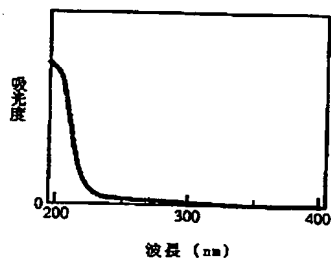
【図3】 TBZR、AcAc及びTBZR-AcAc混合溶液の吸収スペクトルである。

【図4】 実施例2でパターン形成したジルコニア薄膜の表面形状を測定した結果である。

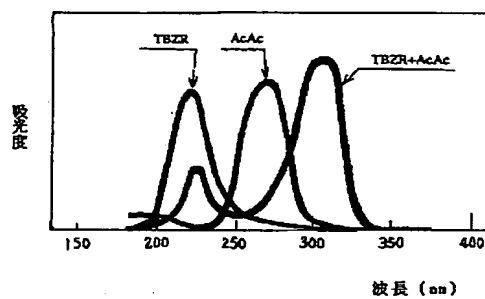
【図1】



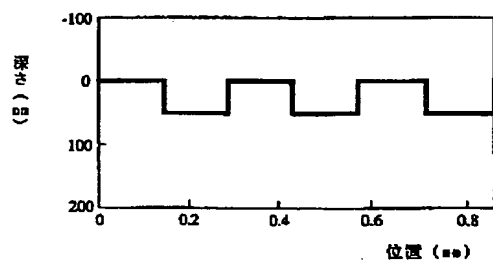
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平1-313329 (J P, A)  
 特開 平3-279221 (J P, A)  
 特開 平3-279220 (J P, A)  
 特開 昭61-97159 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, D B名)  
 C01B 13/14  
 C01B 13/32  
 C01G 25/02

BEST AVAILABLE COPY